新型高温超导材料研究进展*

闻海虎

(南京大学物理学院 固体微结构国家重点实验室 人工微结构科学与技术协同创新中心
超导物理和材料研究中心 南京 210093)

摘 要 超导自从2011年被发现以来, 已经过去了104年。在此期间, 超导研究的对象经历了从简单金属, 到合金, 再到复杂化合物, 超导转变温度也逐渐提升, 目前已经提升到164 K(高压测量)。在研究新型高温超导材料的过程中, 对超导物理的理解也不断更新。在超导领域取得巨大成功的Bardeen-Cooper-Schrieffer理论, 似乎在一些新型的非常规超导体中不再适用, 因此非常规超导机理的理解也面临重大突破。本文将简单介绍目前发现的三类高温超导体: 铜氧化物超导体, 铁基超导体和二硼化镁超导体。结合目前研究中的一些经验, 对如何寻找新型超导体提出展望。

关键词 超导体, 超导电性, 库柏对, 探索新型超导体

分类号 TG111 文章编号 1005-3093(2015)04-0241-14

Development of Research on New High Temperature Superconductors

WEN Haihu**

(Center for Superconducting Physics and Materials, National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 11034011/A0402, National Basic Research Program of China Nos. 2011CBA00102 & 2012CB821403, and the Project 985.

Manuscript received August 12, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (025)83493863, E-mail: hhwen@nju.edu.cn

ABSTRACT Since the discovery of superconductivity in 2011, about 104 years have elapsed. The superconductors have evolved from single element, alloy to complex compounds with multiple elements.So far the proved highest superconducting transition temperature is 164 K (under pressure). In the long time of investigation on superconductivity, the understanding on the superconducting mechanism has been promoted significantly. The BCS theory which was greatly successful in describing the conventional superconductivity now is challenged by the new phenomena in some unconventional superconductors. Therefore the investigation of high temperature superconductivity mechanism is also at the dawn of major breakthrough. In this short overview, we will give a survey on the three families of high temperature superconductors, namely cuprates, iron based superconductors. Based on the experience accumulated in past decades, we propose some ideas in exploring high temperature superconductors.

KEY WORDS superconductivity, superconductivity mechanism, cooper paring, exploration of new superconductors

超导现象自1911年被发现以来, 就以其独特的魅力持续不断地吸引着广大科学家的关注, 这不仅因为它展示了量子力学在凝聚态物质中的一些美妙而重要的规律, 同时又具有很多潜在的应用。实现室温超导是我们梦寐以求的事情。超导实际上是电子系统在凝聚态物质中发生量子凝聚以后的现象, 表现出很多奇异的性质, 如有限温度下的零电阻和完全抗磁特性等等。基于这些奇特的性质, 可以开发出很多不可替代的应用。超导可以在能源、医疗、交通、国防和大科学工程等方面有许多应用, 因此被世界上发达国家所重视。目前以美国、日本和欧盟为代表的发达国家均在超导材料、超导物理和

* 国家自然科学基金11034011/A0402, 国家重点基础研究发展计划2011CBA00102和2012CB821403及高校985计划资助。

2014年8月12日收到初稿。

本文联系人: 闻海虎, 教授

技术方面大量投入, 争取在未来的大规模应用中占得先机。

超导体的使用环境为其临界温度之下。空气中有丰富的氮气资源, 人们可以生产最廉价的低温冷质(cryogent), 即液氮, 其沸点温度为77.3 K(约为−196℃)。因此发现临界温度高于77.3 K的超导体是非常重要的。高温超导体一般界定为临界温度超过40 K的超导体, 因为通常的电子-声子机制下超导临界温度的上限是40 K左右, 即所谓麦克米兰极限。因此, 临界温度突破40 K的超导体的发现是极其重要的。目前突破40 K温度以上的超导系列包括铜氧化物超导体和铁基超导体, 而二硼化镁超导体的临界温度在40 K左右。本文将简单介绍此三类高温超导体的发展现状, 并对未来超导材料发展提出一些展望。另外, 还将对如果获得新型高温超导体提出一些思路。

1 追求高温超导材料的努力

在1986年底之前, 人们在超导材料的探索方面做出了大量的工作, 发现了很多新超导体。这些材料包括从单元到多元合金, 到氧化物和有机材料等多种材料形式, 一共有数百种材料被发现具有超导性质。有兴趣的读者可以阅读超导材料方面的参考书[1]。在1930年以前主要以研究单元素超导体为主。上个世纪30年代到50年代发现了很多合金超导体以及氮化物和碳化物, 这些超导体中的氮和碳原子提供了很强的键合作用, 同时具有较为合适的声子模提供电-声子耦合, 形成超导。从50年代到70年代, 人们合成出很多A15型的超导体(具有β—W结构), 如Nb_3Sn, $Nb_3(Al_{0.75}Ge_{0.25})$及V_3Si等等, 其中Nb_3Ge的温度可以高达23.2 K。这些新超导体的发现直接带动了超导大规模应用的发展。如人们利用NbTi合金超导线做成超导磁体, 在液氦温度产生几个特斯拉左右的磁场, 生产出市场大量需求的核磁成像 (Magnetic Resonance Image, 简称MRI)磁体和核聚变研究之用的超导托卡马克超导磁体。利用Nb_3Sn超导材料人们可以制备出来新一代的超导磁体, 在液氦温度可以产生高达18特斯拉的磁场, 满足高场核磁成像和科学实验方面的需要。在70年代和80年代, 人们对一大类层状化合物超导体 (S, Se, Te的化合物)产生了浓厚的兴趣。这些超导体具有很强的二维特征, 往往超导和电荷密度波序(Charge-density-wave, 简称CDW)共存, 相互竞争。最为典型的材料包括2H-$NbSe_2$, 2H-$TaSe_2$及2H-TaS_2等等。目前这个系统中的诸多问题仍然无法解释, 如电荷密度波序的形成机制, 与超导的竞争关系等问题非常值得研究。与之相类似的还有自旋密度波超导体, 如$CeRu_2$, $LnNi_2B_2C$等等, 这里Ln代表Y以及La系的稀土元素, 如Lu, Er, Ho, Sm等等。70年代中后期, 人们注意到一大类超导体, 它们在正常态时电子有效质量为自由电子的100倍以上, 因此该类材料被成为重费米子超导体。这些材料包括$CeCu_2Si_2$及UPt_3等f-轨道电子元素的化合物和重元素金属化合物。由于重费米子系统中的库玻对有效质量很重, 因此根据波色凝聚的常识可知超导温度可能并不高。然而该类系统中富含新的物理性质, 甚至其配对有可能是由于反铁磁涨落所致, 其波函数具有d-波和p-波对称性。关于重费米子系统, 近年来又在相图和电子基态特性研究方面出现重要进展, 比如会出现量子临界相变(Quantum Critical Phase Transition, 简称QCP)。这是目前凝聚态物理研究中的一个重要方向。同样是在七十年代中期, 有机导体被发现。在这些材料中经常观察到因为低维特性而导致的各种相变, 造成结构失稳, 在电输运测量中观察到很多奇异现象。1980年, 法国科学家Denis Jerome发现了第一个有机超导体$(TMTSF)_2X$族化合物。1987年, Urayama等人发现$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(SCN)_2$中具有$T_c$=11 K的超导电性。最近发现有机超导体具有很多与高温氧化物超导体类似的性质, 如自旋涨落在该类材料中扮演很重要的角色。有关有机超导体的研究将存在很多机会, 无论是在材料方面还是超导科学研究角度均可能取得重大突破。1986年发现的铜氧化物超导体和2008年发现的转变温度达到55 K的铁基超导体掀开了高温超导材料和非常规超导机理研究的新篇章。在图1显示了一些典型超导体被发现的时间和超导转变温度。表1列

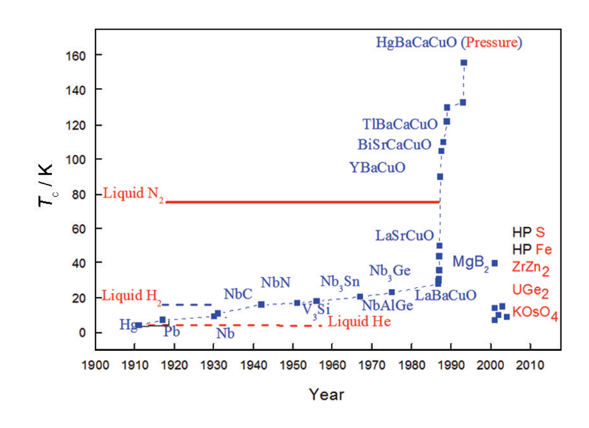


图1　超导体的转变温度随被发现的时间的关系

Fig.1 Superconducting transition temperatures versus the time of discovery of the corresponding superconductors

表1 超导体的简单分类和每个系列的最高温度

Table 1 Brief categorization and the highest transition temperatures of different superconducting families

Superconducting Families	Typical Superconductors	Highest T_c	Notes
Metal and alloy superconductor	Pb, Nb, Nb_3Sn,Nb_3Ge, V_3Si, NbTi, etc.	Nb_3Ge (T_c=23.2 K)	Varity structure Pairing by electron-phonon coupling
Inter-metallic superconductor	MgB_2 , Mo_3S_4, $PbMo_6S_8$, $SmRh_4B_4$, YNi_2B_2C, etc.	MgB_2 (T_c=40 K)	Varity structure Pairing mainly by electron-phonon coupling
Heavy Fermion superconductor	$CeCu_2Si_2$, UBe_{13}, UPt_3, $CeNi_2Ge_2$, $CeCoIn_5$, Pu-based, etc.	Pu-based (T_c=20 K)	Vicinity of AF order, hybridization of d- and f-electrons
Cuprate superconductor	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_7$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$, $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{12}$, etc.	Tetragonal or orthorhombic, layered $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ (T_c=164 K, HP)	Vicinity of AF order, non-Fermi liquid in the normal state
Iron based superconductors	FeAs-based and FeSe-based superconductors	Tetragonal or orthorhombic,layered $SmFeAsO_{1-x}F_x$ (T_c=55 K)	Vicinity of AF order, moderate correlation, multiband or multi-orbital
Organic superconductors	*k*-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_3$, etc.	*k*-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_3$ (T_c=10.4 K)	Vicinity of AF order, moderate correlation

举了一些超导体的种类及每个系列中目前最高的超导转变温度。

2 铜氧化物高温超导材料

2.1 基本结构

在超导现象被发现后的75年时间里, 即直到1986年, 超导转变温度仅仅被提高到23.2 K左右, 基本上都是在单元素金属和多元合金中实现超导的。在氧化物材料中也曾经发现过一些超导体, 如缺氧的$SrTiO_3$ (T_c=0.2－0.4 K), $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (T_c≈30 K), $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ (T_c≈12 K)。这些材料的超流密度普遍较低, 超导物理也许仍然是声子作为配对媒介的。1986年10月, IBM公司设在瑞士苏黎世分部, 科学家缪勒 (K. A. Müller)和柏诺兹 (J. G. Bednorz) 在研究氧化物导电陶瓷材料LaBaCuO时发现在30 K以下有可能的超导迹象[2], 后来超导现象被其他小组证实。缪勒和柏诺兹因为这个重要发现而获得1988年的诺贝尔物理学奖。随后, 在世界上展开的对高温超导体的追逐中, 科学家们已经制备出多系列近百种超导体。中国科学家(赵忠贤、陈立泉等)[3]和美国科学家(朱经武, 吴茂昆等)[4]同时独立地发现了液氮温度(77.3 K)以上工作的钇钡铜氧(YBa_2Cu_3-$O_{7-\delta}$)超导体。目前, 铜氧化物超导体 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$的转变温度在常压下已经高达130 K以上, 高压下可达164 K。 铜氧化物超导体在某些方面的应用已经崭露头角。基于不同的化学组成和结构, 铜氧化合物超导体被划分成所谓镧系超导体(典型分子式为$La_{2-x}Sr_xCuO_4$, 或$La_{2-x}Ba_xCuO_4$, 简称为214结构); 钇钡铜氧超导体(或钇系超导体, 典型分子式为$YBa_2Cu_3O_7$ 或 $YBa_2Cu_4O_8$, 简称为123或124结构), 也有247结构报道; 铋系超导体($Bi_2Sr_2CuO_6$或简称为Bi-2201, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 或简称为Bi-2212, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 或简称为 Bi- 2223; 铊系超导体 $Tl_2Ba_2CuO_6$ 或简称为 Tl-2201, $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 或简称为Tl-2212, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$或简称为Tl-2223; 汞系超导体 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+d}$ (n=1-3)结构等。在图2中显示了几种典型的铜氧化物超导体的原子结构。可以看见, 所有铜氧化物超导体的主体结构是 CuO_2平面, 其 Cu^{2+}和 O^{2-}相互间隔, 形成四方格子。超导电性基本被认定来源于这个CuO_2平面。CuO_2平面可以是单层的(如在$La_{2-x}Sr_xCuO_4$中), 也可以是双层临近的($YBa_2Cu_3O_7$ 中), 或者三层临近的(如在$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$中)。图3显示的是Hg基超导体中以分子式$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$ (n=1-3)展开的多层化合物结构, 结构中的CuO_2面层数逐次增多。人们发现, 随着层数增加, 超导转变温

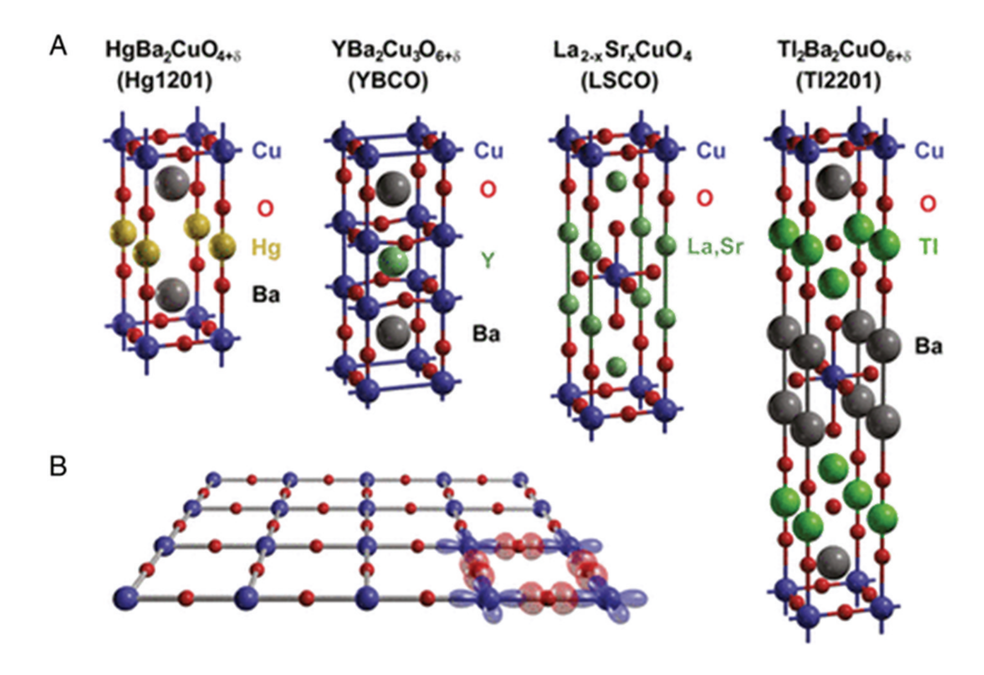


图2 几种铜氧化物超导体立体结构(A)和CuO_2的平面结构图(B)[6]

Fig.2 Several kinds of typical cuprate superconductors (A) and the commonly shared CuO_2 planes

度也增加, 到一定层数以后才开始下降。一种可能的解释是多层CuO_2材料中, 超流电子数目较高。如果超导转变温度是超流密度, 也即相位刚度决定, 那么这个图像是很有道理的。在其他参考书中有关于这些材料具体的结构和特性[5], 这里就不再赘述。

2.2 铜氧化物超导机理简介

氧化物超导体的超导机制是摆在凝聚态物理学家面前的最重要课题之一, 这是由于此类材料中电子之间的相互作用很强, 其正常态电子运动行为似乎不能用基于费米液体图像的准粒子图像和能带论的知识来理解。超导态尽管仍然是由于库柏对的凝聚而出现的, 但众多实验表明, 它成对的主要诱因可能不是通过电子-声子耦合所致。人们对氧的同位素效应进行测量, 发现同位素效应公式T_cM^a=C(C为常数)中的系数a在超导转变温度最高的最佳掺杂点(Optimal Doping)附近几乎为零, 在超导转变温度较低的欠掺杂区域却可以达到甚至超过1[7], 而Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理论预言, 在弱耦合极限下为0.5左右。从简单的紧束缚电子能带结构计算结果看, 铜氧化合物中的公有面CuO_2面是由Cu^{2+}和O^{2-}所构成。由于Cu^{2+}的最外层3d电子轨道有9个电子, 因此有空的未占据态。能带计算表明, 这

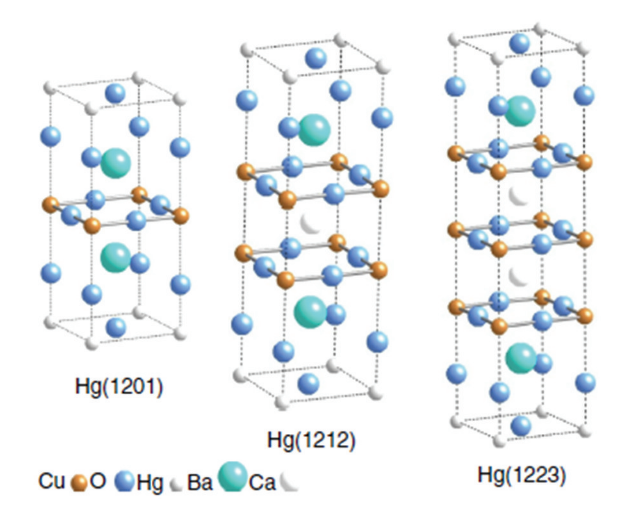


图3 以Hg系为代表的, 每个晶胞中含有1层, 2层和3层CuO_2面的三种超导体结构图[6]

Fig.3 The skeleton structures of three kinds of the Hg-based cuprates with 1, 2 and 3 layers of CuO_2 planes in one unit cell

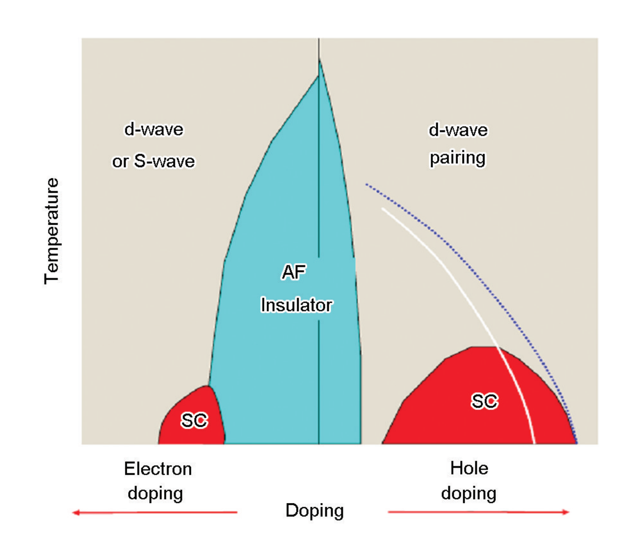


图4 铜氧化物高温超导体电子态相图

Fig.4 The electronic phase diagram of cuprate superconductors

种材料的母体应该是一个能带半满填充的导体, 然而实验发现此类材料的母体是具有长程反铁磁特性的所谓Mott绝缘体。利用Hubbard模型能够近似描述铜氧化物材料在母体中(如La_2CuO_4)的绝缘性和掺杂后超导体正常态的绝缘和导电行为。如图4所示, 未掺杂的母体为Mott绝缘体, 具有长程反铁磁特性。随着往系统中掺入空穴或电子, 系统逐渐变成导电, 在低温下出现超导。在空穴掺杂一边, 超导出现在 $0.05 < P < 0.28$ 区域的一个倒扣的抛物线下面。其超导转变温度可以用经验公式: $T_c/T_c^{max} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2$ 加以描述, 这里 T_c^{max} 是在最佳掺杂点 p=0.16 时的临界温度。空穴掺杂区域的超导配对对称性已经被很好确认为d-波形式。当温度低于一定值 T*后, 在正常态的电子能量谱上看见费米面处存在一个赝能隙, 其出现的具体温度随标定的物性不同而变化, 但是其对称性与超导对称性相似。在另外一个较低的温度 T_v观察到很强的能斯特信号, 此处可能对应运动载流子的预配对。在左边的电子型掺杂一边, 反铁磁区域维持的掺杂范围较宽, 超导在0.10电子/Cu离子左右才开始出现。在电子型掺杂一边, 其超导对称性是否为d-波形式和正常态是否存在赝能隙仍然没有定论。

由于高温超导电性是来自于对Mott绝缘体进行掺杂, 因此该系统同时会出现众多其他竞争相, 如所谓电子条纹相 (Stripe Phase), 电子晶体相, 电荷密度波(CDW), 自旋密度波 (SDW), 反铁磁序(AF)等等。高温超导体与常规超导体有一个显著的差别, 即前者在正常态, 随着温度的变化, 费米面会不断演变, 而费米面上在倒空间的(±π, 0)或(0, ±π)附近部分的态密度会逐渐被压制, 出现所谓的赝能隙[8]。中子散射等手段测量发现, 在赝能隙区域有一些新的电子有序相, 如条纹相的出现[9]。有理论模型认为这种费米面附近电子态密度的压制是由于电子的预配对而造成的, 预先配好的库柏对在温度降低到一定的值后发生凝聚而出现超导[10-12]。这种预配对的图像尽管很直观形象, 但是还缺乏直接的实验证据。目前关于高温超导机理, 普遍的观点认为是电子系统在磁涨落背景的作用下而出现电子配对, 然后发生超导凝聚, 最具有代表性的理论模型就是Anderson的共振价键模型(Resonating- Valence-Bond, 或简称RVB模型)[12]和反铁磁自旋涨落作为配对媒介的模型[6]。RVB模型认为在自旋为1/2的系统中, 临近反向自旋形成自旋单态, 而基态为这种自旋单态的量子叠加态, 形成所谓量子涨落液态(Spin Liquid)。这些临近的反方向排列的自旋对处于量子涨落中, 因此它比纯粹的顺磁态多了一种约束, 而描述这种相反排列自旋对的波函数与自旋单态配对的超导波函数的自旋部分类似[12]。当系统中有电荷移动时, 这种RVB基态的自旋单态配对电子的相位就会逐渐关联。当温度降到超导转变温度以下时, 体系中的巡游电子会建立起位相相干。Anderson对于这个模型有一个较全面的诠释[12]。这个大胆的图像需要实验验证。目前已经有一些实验证据说明赝能隙区域具有自旋单态配对[13]。正常态测量到很强的能斯特信号[10]和与超导有关的熵变[11]都支持这种超导预配对的物理图像。实验直接验证RVB模型的困难是测量在RVB基态时的量子涨落导致新一类的元激发: 自旋子(Spinon: 不带电荷但是带1/2自旋)和空穴子(Holon: 一个电子电荷, 但是无自旋)。目前实验物理学家正努力探寻是否存在这两类新的元激发。

另外一大类基于交换配对媒介而发生配对的图像是所谓反铁磁交换[6], 即在动量k和-k的两个初始电子, 通过交换一个或一组玻色子, 如反铁磁涨落, 而被散射到 k' 和 $-k'$ 两个动量态。这种交换散射配对的模式是BCS理论的精髓, 因此这里仍然是借助了BCS电-声子耦合配对的图像。由于交换的是反铁磁涨落, 其基本作用是来源于电子-电子相互作用, 所以配对相互作用势 $V_{k,k'}$ 是正值, 而在BCS最初的交换声子的图像中, $V_{k,k'}$ 是负值。根据Eliashberg理论的理解, 费米面上 k 点的超导配对能隙可以写为:

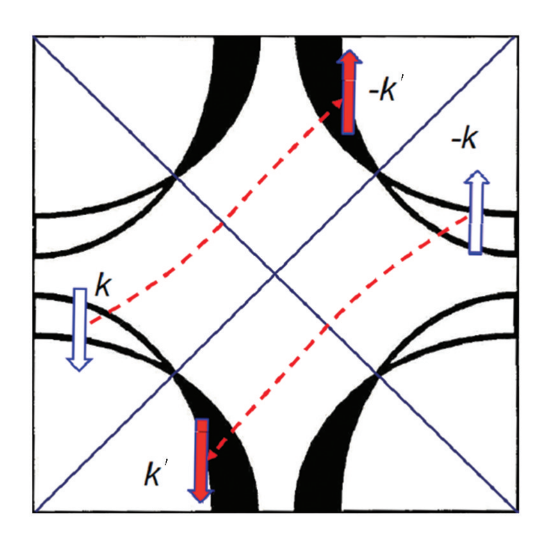


图5 巡游电子通过交换反铁磁涨落形成配对的物理图像。正方形的框显示铜氧化物超导体的布里渊区

Fig.5 The Brillouin zone of the cuprate superconductors. This is an illustration of the scattering of paired electrons with opposite momentum

$$\Delta(k) = -\sum V_{k,k'} \frac{\Delta(k')}{2E(k')} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta E(k')\right) \qquad (1)$$

这个配对图像描述如图5所示。这里正方形的框显示铜氧化物超导体的布里渊区。黑色实线和涂黑的区域分别画出的是局域密度近似图像下的费米面和d-波能能隙的大小; 空心箭头表示配对跃迁前的两个电子, 自旋和动量相反, 实心箭头表示配对跃迁后的两个电子, 弯曲的虚线示意电子跃迁的过程。对角的直线代表的是能隙为零的地方, 即节点(nodal points)位置。可以看出初态动量为(k , $-k$)自旋方向相反的两个电子, 通过交换反铁磁自旋涨落而跃迁到终态(k' , $-k'$)。这个物理图像很容易给出超导配对的序参量为 d_{x2-y2} 的形式, 即 $\Delta_s \propto \cos k_x - \cos k_y$ 。支持磁配对机制实验证据包括超导能隙对称性与赝能隙相类似, 即都具有d-波型的对称性[14, 15]; 在非弹性中子散射实验中测得的自旋极化率的虚部 c''(在扣除声子背景之后), 在41 meV能量显示一个(π, π)共振峰[16], 而此现象显著发生在超导态。与此形成对比的是, 角分辨光电子能谱上所看见的电子能量色散关系曲线上的强烈扭折(Kink)说明电子系统与声子模的耦合也是非常强的[17], 因此有人提出电－声子耦合导致配对的假说。也不排除电子通过铜氧化合物中的Jahn-Teller效应而出现强极化导致配对。由此可见铜氧化物超导体的机理尚远没有解决。随着实验和理论工作不断地深入, 人们终究判明其超导机制, 并可能导致更高温度超导的出现。铜氧化合物超导体正常态也表现出了很多新奇的现象, 如赝能隙现象, 构成了目前凝聚态物理领域里的一个核心的问题。这种正常态的反常金属性质是由于电子关联效应所致, 电子强关联效应在其它过渡金属化合物系统中也广泛存在, 目前已经逐渐形成一个全新的前沿领域: 关联电子态领域。

2.3 高温超导体磁通动力学和混合态物理研究

超导体在进入超导态后由于载流子之间相位相干, 因此对外界磁场具有一个排斥作用。当外磁场超过一定值(称为下临界磁场 H_{c1})后, 由于表面处的超导屏蔽电流很大, 借助于热激活或量子过程, 磁力线可以进入到超导体中而成核。由于超导体的电子相干性的要求, 因此超导体环绕的任何面积内的磁通量必须是量子化的。根据超导和正常态之间的界面能的正负性(比较磁场穿透深度内的磁能和相干长度深度内的凝聚能的大小), 把超导体分为第I类超导体(正界面能)和第II类超导体(负界面能)。由于第II类超导体的界面能为负, 因此超导体内部的磁通量会是一个磁通量子 $\Phi_0 = h/2e = 2.07\times10^{-15}$ Vs。这样一根由超导电流环绕的, 磁通量为一个磁通量子的特殊结构的线, 被称为磁通线或量子涡旋线。这种由超导区和磁通线所构成的态叫做混合态。大部分超导体都是II类超导体, 具有混合态。在混合态, 如果磁通线能够被有效地钉扎住, 则可以承载很大的超导电流。Ginzburg和Landau从描述二级相变的Landau理论出发, 建立了超导体的Ginzburg-Landau理论, 很好地描述了超导体中配对波函数和磁场的变化行为, 给出了涡旋线结构及表征超导混合态的一些重要参量, 如超导配对相干长度ξ, 磁场对超导体的穿透深度 λ_{GL} (为了与London表面穿透深度相区别, 称为G-L穿透深度), 超导体的G-L参量 k(»λ/ξ)等。当外磁场继续增加到一定值(H_{c2})后, 超导体就变成了完全正常态, 因此 H_{c2}(T) 被称为超导体的上临界磁场。由于磁通线之间具有相互排斥的作用, 距离越近, 排斥力越大, 因此在热涨落较弱和样品中缺陷较少时, 磁通线会形成一定的周期排布(一般是三角格子形式), 很像原子晶体中的周期格子。后来Abrikosov利用G-L理论仔细计算了S-波超导体的磁通格子, 发现在上临界磁场 $H_{c2}(T)$ 附近磁通格子应该是一种周期点阵。这些由磁通线所组成的状态称为磁通物质(Vortex Matter)。庆幸的是材料中一般都是有缺陷的。这些缺陷在超导体中就构成了磁通线的势阱。磁通线会被这些势阱钉扎住, 从而超导体即便在混合态也可以承载大的超导电流。这是II类超导体可以制备成产生强大磁场的超导磁体的原因。由于磁通物质态的性质直接关系到一些基本的超导物理和超导体的强电应用, 因此研究磁通动力学和混合态相图就变得非常重要。

自从1986年底高温超导体被发现以来, 磁通动力学作为超导物理研究的一个重要分支得到了迅速的发展。其混合态相图如图6所示, 内容及其丰富。一些新的物理模型被提出来, 很多新的现象被观察到, 这些都大大丰富了超导物理的内容, 同时也为高温超导体在强电方面的应用垫铺了一个很好的理论基础。纵观磁通动力学在过去二十余年里的发展, 可以用“热闹非凡”几个字来形容。尽管目前这门学科仍然在向纵深发展, 但是它的大致轮廓已经形成。超导体中的磁通动、静力学在较早的教课书中仅仅作为配合解释G-L理论的一章, 但是经过过去二十余年的研究, 它已经变成了一个庞大的学科分支, 是超导物理中不可或缺的

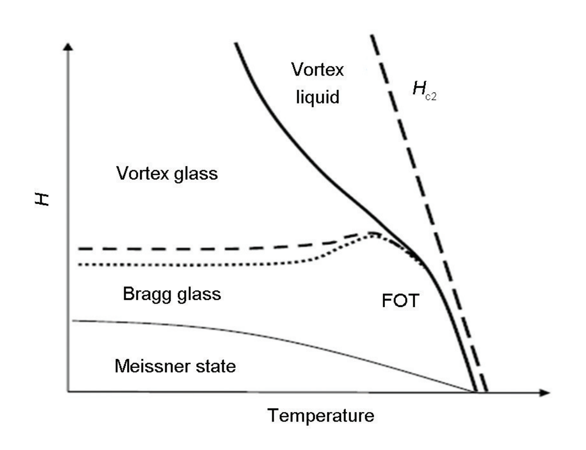


图6 高温超导体混合态相图图示。在很高的温度磁通系统会出现固态向液态的转变。低磁场下是Meissner态。中磁场区域是布拉格磁通玻璃区域, 其融化是一级融化(FOT, First-Order-Melting)

Fig.6 The phase diagram of mixed (vortex) state. In the high temperature region, the vortex system will change from solid to liquid. The low field region represents the Meissner state. In the low temperature region, the vortex line (or pancake) can hop between two neighbor pinning centers through a quantum tunneling process

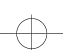
重要部分。

高温超导体与常规超导体相比较, 表现出如下的本征特点决定他们在磁通动力学方面的异同。第一, 高温超导体相干长度ξ约为1 nm左右, 比常规超导体要小约一到两个量级, 而单元钉扎中心对磁通线的钉扎能与ξ^n (n=1−3)成正比, 因此, 高温超导体的单元钉扎能比常规超导体要低很多, 这就需要集体打扎来起作用。第二, 很多高温超导体具有极强的各向异性, 这样一个体系可以用准二维的超导平面和面间的Josephson耦合来描述, 而磁通线也可以用超导平面上的涡旋饼(Vortex Pancake)加上其间的Josephson链(Josephson Vortex String)的图象来描述。这样一个图象对极度各向异性的体系, 如Bi, Tl, 或Hg的2212和2223体系或$YBa_2Cu_3O_7$ / $PrBa_2Cu_3O_7$多层膜非常适合。但值得注意的是, 人们对于各向异性度不是很高的Bi, Tl, 或Hg的1212和1223体系, 以及$YBa_2Cu_3O_7$体系仍然用具有各向异性的三维连续模型来描述。正由于这些各向异性, 高温超导体的混合态相图表现出了非常复杂而有趣的精细结构, 这其中包括很多以前人们没有发现的相变线。第三, 高温超导体的工作温度可以很高, 这就意味着可以有很强的热涨落, 而强的热涨落会降低集体钉扎势U_c, 同时大大增强热激活磁通蠕动过程。第四, 高温超导体具有较大的ρ_n / ξ比值, 高ρ_n值对应小的阻尼常数η(Bardeen-Stephen常数), 低ξ值使得最可几磁通跳跃(或隧穿)的体积大大减小, 这些都有利于量子隧穿过程, 从而导致很大的量子隧穿率和量子涨落的幅度, 这里ρ_n代表正常态的电阻。以上四个基本特点中的任何两个或三个结合在一起就会构成高温超导体的一个新的特点。由于以上的特点, 高温超导体磁通动力学和混合态相图异常丰富。高温超导体中的缺陷形式是小尺度缺陷, 因此磁通钉扎是以集体钉扎模式进行的。这样的系统在小电流极限下, 其磁通运动的激活能会发散, 因此理论上预言可能存在所谓无序的磁通固态(涡旋玻璃态), 耗散为零。文献[18, 19]介绍了有关高温超导体的磁通动力学。

2.4 铜氧化物超导的应用基础研究

铜氧化物超导体在常压下的临界温度可以高达130 K, 但是由于其自身的很多缺点, 却还没有带来大规模的强电应用。这些缺点首先表现在极强的层状结构, 其电子有效质量比m_c/m_{ab}。对于YBaCuO可以达到50−100, 对于Bi-2212甚至高达10000。极强的层状结构决定了极大的各向异性, 因此在磁通混合态的时候会出现涡旋饼, 磁通线的弹性能很小, 导致非常强的磁通位置涨落效应, 因此很难在高磁场下承载超导临界电流。第二个缺点是非常短的超导相干长度ξ。据测量数据加上理论模型分析, 人们发现铜氧化物超导体面内相干长度大约为1−2 nm, 而c-轴方向的相干长度仅为0.2−0.5 nm。以上这两个缺点就决定了工业界常用的粉末套管方法(Powder-in-tube)制备导线的技术无法实施。对于Bi-2223材料, 由于极强的各向异性, 利用粉末套管技术结合压制烧结技术, 可以制备出有取向的千米级的导线, 单根导线在高压氧中处理以后, 临界电流可以达到200 A左右。这些导线的包套材料都必须是Ag, 因此价格很难降到很低的值, 如通常铜导线的价格在2−5美金/千安-米; 而银包套材料的目标价格也许在50−100美金/千安-米。此外, 此种材料最大的缺点是在磁场稍微增加以后, 由于极强的各向异性带来的涡旋饼极易运动, 因此, 临界电流很快消失。图7中给出Bi-2212, 2223系材料和YBaCuO材料的温度-磁场相图。可以看出他们之间有很大区别, YBaCuO在外磁场中的行为要好得多。在液氮温区, REBCO材料在强磁场下仍然能够有效承载超导电流。毋庸置疑, Bi-2223导线在较短距离的电缆应用中也许有些优势, 特别是在制备YBaCuO二代带材技术成熟之前。

铜氧化物超导体的应用表现在以下几个重要方面: (1) YBaCuO二代带材(也叫涂层导体); (2) 基于



YBaCuO或Tl-2212薄膜超导体的高温超导滤波器; (3) 基于YBaCuO或其他系统的超导量子干涉仪; (4) 基于YBaCuO材料制备的大块块材。下面作简略描述。

2.4.1 钇钡铜氧涂层导体 目前利用高度织构取向的Ni－W基带, 在其上镀制阻挡层(如CeO_2), 或其他阻挡层, 然后利用金属有机化合物化学气相淀积(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)方法, 或脉冲激光沉积(Pulsed- Laser- Deposition, PLD)方法制备YBaCuO外延超导薄膜, 已经取得较大进展。此种薄膜统称为第二代高温超导带材, 或涂层导体, 如图8所示。这里金属(Metal)一般为高度织构的Ni-W基带; 阻挡层(Buffer layer)为CeO_2, MgO或$SrTiO_3$等氧化物材料; HTS即为超导薄膜层; 表层一般用蒸镀方法制备银或铜膜, 对超导层加以保护。目前, 美国超导公司和美国SuperPower公司利用离子束辅助沉积(Ion Bombardment Assisted Deposition, IBAD)和MOCVD技术已经制备出1500 m、电流200 A/cm-w及1000 m、电流300 A/cm-w。日本Fujikura公司利用化学气相沉积方法制备出1000 m长, 电流达到572 A/cm-w的导线。日本Sumimoto公司利用化学方法, 制备出500 m长、电流达到700 A/cm-w的导线。最近韩国公司也取得很大进展, 制备出1000 m长、电流达到420A/cm-w的导线。由于此项技术难度很高, 做出完整的千米级高临界电流的带材仍然面临很大挑战。主要困难包括: (1) Ni-W基带、多种阻挡层和最后YBaCuO薄膜的优良织构性很难保证; (2) 在超导导体层不能有任何裂纹, 如果有裂纹, 前面说过, 库玻对的相干长度很短, 因此无法使得超导电流导通过去, 而超导导线的使用不允许有任何裂纹出现; (3) 随超导层薄膜厚度的增至1 μm后, 织构很难维持, 缺陷增多, 因此最后单根导线总的超导电流大小也很难提高, 最近国际上使用$GdBa_2Cu_3O_7$体系, 似乎此问题有所改善, 单根超导电流有较大提高。在我国, 目前对此问题开展系统性研究的有苏州新材料研究所、上海交通大学和上海大学, 在短样导线方面, 临界电流达到国际先进水平。

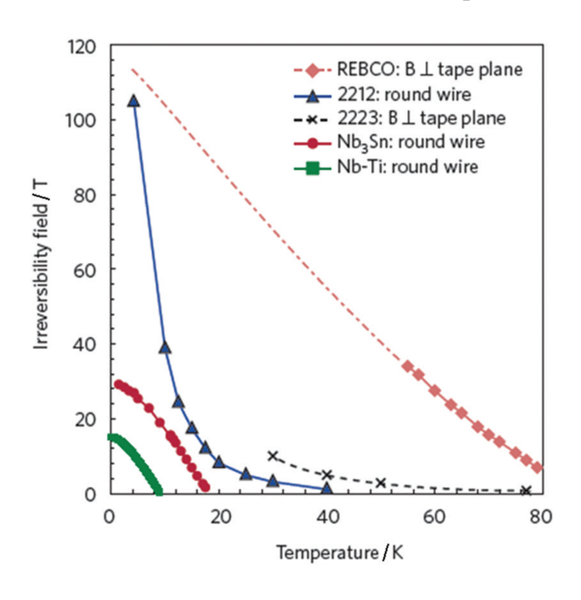


图7 $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (REBCO, RE为Y或者稀土元素)和$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (Bi- 2212) 和 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ (Bi-2223) 材料本征不可逆磁场随温度的变化[20]

Fig.7 The temperature dependence of the irreversibility line of the $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (REBCO, RE represents Y or other rare earth elements), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (Bi-2212) and $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ (Bi-2223)

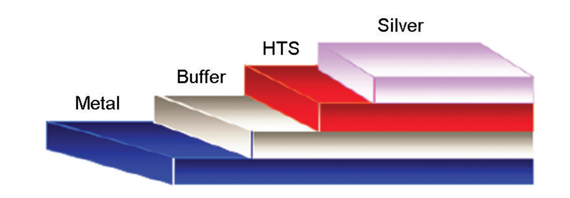


图8 以$REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE=Y和Gd, Sm, Nd等稀土元素)为基础的二代带材制备示意图

Fig.8 Schematic show of the deposition process of coating conductor of $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE=Y and Gd, Sm, Nd)

进水平。

2.4.2 弱信号产生和探测的超导电子学研究 由于超导电子器件在国防、医疗、环境监测、射电天文、量子信息等许多前沿领域的不断开发及其应用不可替代性, 超导电子材料正在发挥越来越重要的作用, 受到国际上的高度关注。超导SQUID器件在探潜方面, 超导滤波器在通讯方面, 超导热电子器件在单光子探测和THz信号探测方面有明显优势。美国超导全数字射频系统等国防项目的大力开发, 使超导电子这一超高速、低损耗的性能得以充分发挥。欧美日等发达国家近年组织的一系列高灵敏超导检测系统的攻关项目, 使这一技术得以大力开发和使用, 并向着更高灵敏度的方向快速发展。同时随着制冷技术的迅速发展, 使超导电子材料和器件的开发和应用步伐不断加快。在我国, 在高温超导SQUID应用方面, 北京大学和南京大学均开展了有特色的研究, 部分指标达到国际先进水平。

2.4.3 高温超导体滤波器应用高温超导滤波器具有带外抑制高, 带内插损极小, 带边陡峭度高的特点, 达到几乎理想的滤波性能。因此超导滤波器系统在滤波性能、频率资源使用效率等方面具有其他滤波器所无法比拟的优点。当前移动通信中存在频率资源紧张、抗射频干扰能力低、基站覆盖面积小、通话质量差等问题, 而高温超导技术恰好是解决这

一矛盾的有效手段。因此, 随着移动通信的发展, 对超导滤波器的需要将越来越迫切。高温超导滤波器系统在移动通信基站的应用不仅将成为高温超导技术实际应用和产业化的一个突破口, 而且对人们的日常生活有重要的影响, 具有重要的社会意义。另外, 在国防通讯滤波方面, 超导滤波器也具有绝对优势, 比如在导弹制导及卫星返回通讯等方面。因此需要发展超导特种滤波器, 如窄带滤波器, 大功率滤波器, 频率可调谐滤波器等等。清华大学、中国科学院物理研究所、成都电子科技大学等单位在高温超导滤波器方面有很好的工作积累。

2.4.4 Bi-2212线(带)材　Bi-2212带(线)材具有高场下应用前景。在4.2 K、高达45 T的高场下, 它依然能够承载具有实际应用意义的工程电流密度。由于Bi-2212材料在高场和超高场磁体制备中的优势, 欧、美、日对该材料的研究极为重视并取得了显著进展, 已经完成了30 T全超导磁体的试验。Bi2212材料在高场磁体系统、高分辨率的核磁共振谱仪(NMR)磁体和要求高磁场的储能磁体和加速器磁体中具有明确的应用前景。在我国, 西北有色金属研究院和西部超导公司正在开展此项研究。

2.4.5 钇钡铜氧大块材料　因为可以冻结很高的磁场, 钇(钆, 钐)钡铜氧大块材料有一些特殊的应用前景, 如磁悬浮、飞轮储能和污水处理等, 因此, 此方向仍然被国际上一些重要研究机构所关注。目前的最好水平是在4.2 K获得25 T的冻结磁场, 在25 K获得17 T的冻结磁场, 直径尺寸达到20 cm左右。目前发展出一些新的制备方法, 如利用薄膜作为籽晶, 可以制备优质大块单畴的Y(Gd, Sm)BaCuO材料, 磁悬浮力也有较大提高。在我国, 在钇钡铜氧大块熔融织构材料方面取得过一些较好的成绩, 目前北京有色金属研究总院、陕西师范大学、上海交通大学等仍在进行研究, 部分指标达到国际先进水平。

3 铁基超导体材料和物理研究

铁基超导体研究的突破发生在2008年2月末, 当时日本东京工业大学的科学家Hosono教授的小组发现在母体材料LaFeAsO中掺杂F元素可以实现26 K的超导电性[21]。这一发现掀开了高温超导研究的新篇章。

3.1 铁基超导体结构类型和基本特征

铁砷基母体材料ROFeAs (R代表稀土元素La, Pr, Ce, Nd, Sm等)的研究历史可以追溯到1974年美国杜邦公司的Jeitschko等人寻找新的功能材料研究工作。随后德国的一个研究组合成了系列的具有同样ZrCuSiAs结构的此类新材料。这些新材料被取名为四元磷氧化物LnOMPn(Ln代表La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu和Gd; M代表Mn, Fe, Co和Ni; Pn代表P和As)。这个体系空间群为P4/nmm, 具有层状四方结构, 在c方向上以-$(LnO)_2$-$(MP)_2$-$(LnO)_2$-形式交替堆砌, 一个单胞中有两个分子LnOMP。对于母体材料而言, 层和层之间电荷是平衡的, 比如$(LnO)^{+1}$和$(MP)^{-1}$的电荷是平衡的。由于四元磷氧化物LnOMPn(1111结构)中的一些材料在低温下是超导体, 因此这个体系构建了铜氧化物外的另一个层状超导体家族。图9给出了LaFeAsO(1111)和$BaFe_2As_2$(122)的结构图。图中1111相, 在O位置掺入F可以产生超导。在Ba位置掺入K, 或者在Fe位置带入其他过渡金属离子, 如Co, Ni, Ir, Rh, Pt等都会出现超导。

在Hosono小组发现$LaFeAsO_{1-x}F_x$(x=0.05−0.12)具有26 K的转变温度后, 新一轮寻找高温超导材料的浪潮再次到来。在短短的一年中, 科学家们已经发现了7种以上典型结构, 分别被称为11(FeSe), 111 (LiFeAs, NaFeAs), 122((Ba, Sr, Ca)Fe_2As_2), 1111 (REFeAsO, RE=稀土元素), 32522($Sr_3Sc_2O_5Fe_2As_2$), 42622($Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$), 和 43822($Ca_4Mg_3O_8Fe_2As_2$)等。这些具体的结构和超导转变温度在后面章节有专门的叙述。在这次全球超导研究者对铁基超导体的竞争当中, 中国科学家由于多年的积累, 立刻认识到该系统的重要性, 因此迅速地做出了一大批重要的工作, 发现和合成了一些重要的超导体系, 第一次利用化学掺杂在常压下测量到40 K以上的超导电性[22], 并迅速提升到55 K[23]。另外, 通过合作发现其母体的反铁磁特性[25], 确认了铁基超导体的非常规特性, 在国际学术界引起极大的反响。图10给出了目前铁基超导体的几个主要的结构和相应的超导转变温度等。

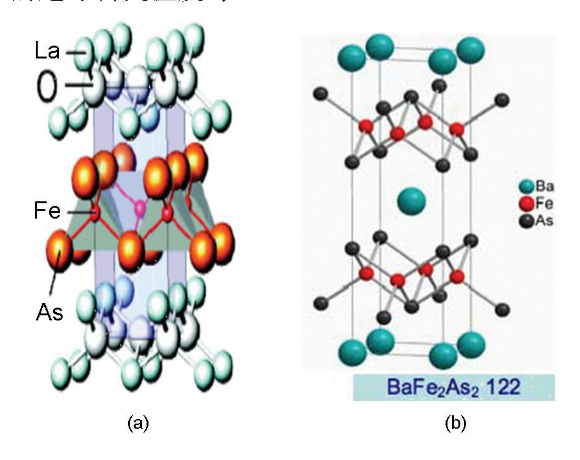


图9 LaFeAsO和$BaFe_2As_2$结构示意图
Fig.9 The skeleton of the atomic structure (a) LaFeAsO and (b) $BaFe_2As_2$

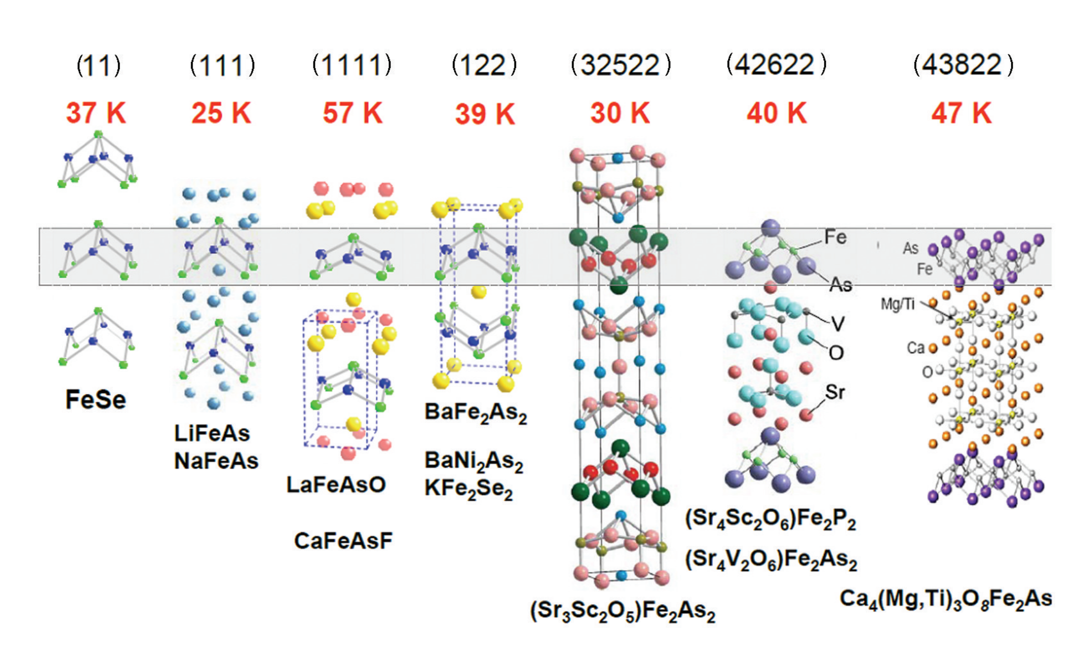


图10 目前铁基超导体所发现的几个主要结构体系和相应的超导转变温度

Fig.10 Known FeAs- and NiAs-based superconductors

3.2 铁基超导体的机理

铁基超导体是目前凝聚态物理研究的核心问题之一。在铁基超导体中对超导起到关键作用的是FeAs所构成的平面。简单的能带计算表明铁3d轨道的6个电子参与导电, 形成多能带和多费米面的情况。由于早期在LaFeAsO中开展的中子衍射实验确定出磁结构[24], 母体的反铁磁波矢刚好连接空穴和电子口袋, 因此, Mazin[25]和Kuroki[26]等人想到电子是通过交换反铁磁涨落, 在空穴和电子口袋间跃迁而产生配对。基于前面所述的同样理由, 在跃迁前后的动量点的能隙符号必须相反, 因此他们提出来了所谓$S^{\pm}$配对方式, 即在空穴和电子费米面上面的能隙都是接近各向同性的, 但是符号相反。较早期的角分辨光电子能谱实验[27]发现能隙在电子和空穴费米面上比较各向同性。这样一个格局下, 原来在铜氧化物超导体中的相位敏感试验很难在实空间实现, 因为每个费米面上的费米速度几乎各向同性。只有通过准粒子量子相干试验[28]和中子散射实验[29]间接得到。最近通过引入无磁性杂质并研究杂质周围的杂质态, 发现了$S^{\pm}$配对的实验证据[30]。

对于铁基超导体的机理, 还有另外的物理图像, 即基于局域自旋交换的配对方式。此类图像建立的背景是假设铁基超导体与与铜氧化物超导体一样, 具有很强的电子关联特性[31]。因此, 电子可以通过局域的反铁磁作用而配对, 从维像的角度可以写出能隙函数为 $\Delta_s \propto \cos k_x + \cos k_y$ 或 $\Delta_s \propto \cos k_x \cos k_y$ 。另外, 也有提议认为铁基超导体中的配对是由于剧烈的轨道涨落(主要是 d_{xz} 和 d_{yz})而出现的, 能隙是S++形式[32]。最近, 通过在NaFeAs超导体中掺入无磁或弱磁性的Cu杂质, 成功观测到能隙内部的拆对所造成的准粒子态密度, 这个实验很好地支持了$S^{\pm}$的配对图像[25]。铁基超导体的配对机理研究也正在深入中, 到达彻底的理解还需要时日。文献[33-38]详细介绍了铁基超导材料和物理进展。最近, 清华大学小组利用分子束外延技术, 在 $SrTiO_2$基片上面制备了单层的FeSe薄膜, 在低温下利用扫描隧道谱技术测量了隧道谱, 发现了有20 meV的能隙特征, 如果是超导能隙, 对应的温度应该在77 K之上[39]。随后的角分辨光电子谱实验确实验证了这个能隙的存在, 并且到65 K左右消失[40, 41]。他们进行了这种FeSe薄膜的输运和感应法磁测量[42], 发现电阻的起始转变点在54.5 K左右, 零电阻温度为23.5 K。角分辨光电子谱实验还进一步显示, 在单层FeSe薄膜上面没有看见在布里渊区中心G点附近的空穴型费米面, 因此很难用较早期Mazin等人提出的S±模型加以解释。单层FeSe薄膜的工作[39]激发了人们探测更高超导转变温度的很多努力, 同时为铁基超导机理问题的解决提供了新的样品系统和视角。在铁基超导机理研究方面, 目前中国科学家已经处于世界先进行列。

3.3 铁基超导体的混合态特性和应用展望

铁基超导体表现出非常高的磁场温度比, 即 dH_{c2}/dT, 可以达到-10 T/K。直接测量结果揭示1111系统的低温上临界磁场可接近100 T, 122系统

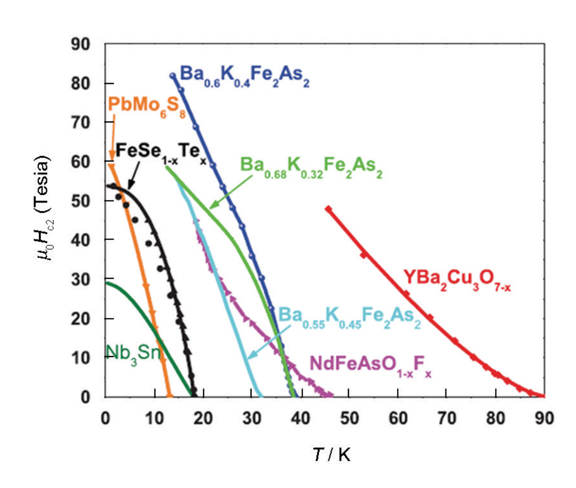


图 11 铁基超导体与其他超导体系上临界磁场的比较[45]

Fig.11 Upper critical fields of iron based superconductors and other high temperature (YBaCuO) and practical superconductors[45]

和 11 系统在低温上临界磁场都可以达到 50 T 以上。几种高温超导体系的上临界磁场数据显示在图 11 中, 可见 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$超导体的上临界磁场在低温端非常高, 超出其他超导体系。因此完全可以预期铁基超导体在强磁场磁体方面有非常好的应用前景。最近的研究结果表明, 在 $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$超导薄膜中, 尽管超导转变温度只有 18 K 左右, 但是在 4.2 K 和 30 T 下, 超导电流[43]可以达到 10^5 A/cm^2。这是一个非常高的指标, 已经初步满足一些应用的需求, 而且制备技术是比较成熟的脉冲激光沉积技术。 利用粉末套管和轧制技术, 中国科学院电工研究所在 $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$材料方面制备出的导线, 在 4.2 K 临界电流已经达到 10^5 A/cm^2, 处于国际领先水平[44]。由图 11 可见, 可以看出, 铁基超导体具有很高的上临界磁场, 在液氦温度可以达到 100 T 的量级[45]。

4 二硼化镁超导体

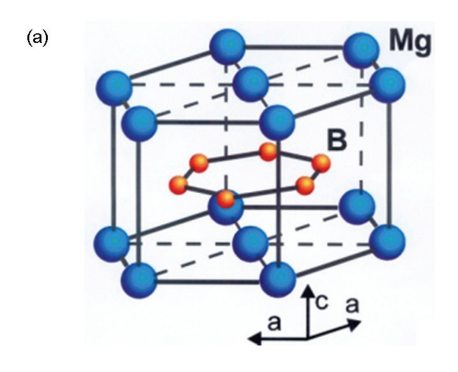
4.1 二硼化镁超导体的背景和基本结构

二硼化镁超导体是日本科学家在 2001 年偶然发现的[46], 它的结构是由镁所构成的三角格子和硼所构成的蜂窝六角结构平面交错堆砌而成(见图 12)。它的超导转变温度高达 40 K。它是结构非常简单的二元中间金属化合物, 因此可以说是超导体探索中的漏网之鱼。由于其具有较长的相干长度, 较弱的层状特性, 而且化学分子构成只有二元, 因此利用粉末套管轧制和原位反应技术很容易制备出千米级的导线, 利用气相沉积技术可以制备出优质薄膜, 在应用上有一定潜力。

4.2 二硼化镁超导体的超导机理

通过能带计算研究者发现, 二硼化镁超导体中主要是硼原子的 p 轨道的电子参与导电。而 p-轨道又会形成成键带和反键带, 即所谓 σ 带和 π 带, 因此形成较复杂的费米面, 包括二维性很强的由 σ 带构成的桶状的费米面, 以及由 π 带构成的具有三维特性的扁平状的费米面, 如图 13 所示。进一步的理论计算表明, σ 带的电子与硼原子在面内的呼吸模强烈耦合, 形成极强的电-声子相互作用, 导致配对, 而 π 带的电子可能是通过邻近效应产生电子配对。实验层面确实已经测量到两个能隙, 约为 7 mV 和 2 mV, 分别对应 σ 带和 π 带上的能隙值[47]。尽管能带计算已经很成熟, 但是通过计算一般是很难得出超导温度的值, 而基于电-声子相互作用的图像, 在二硼化镁中很好地计算了超导能隙。这一结果鼓励更多的

(a)



(b)

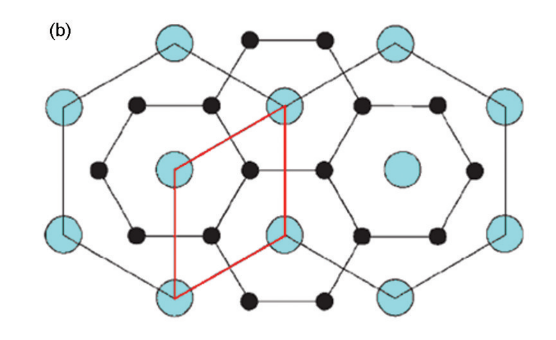


图 12 二硼化镁超导体的结构图和顶视图

Fig.12 Schematic show of the structure (a) and the top view (b) of MgB_2

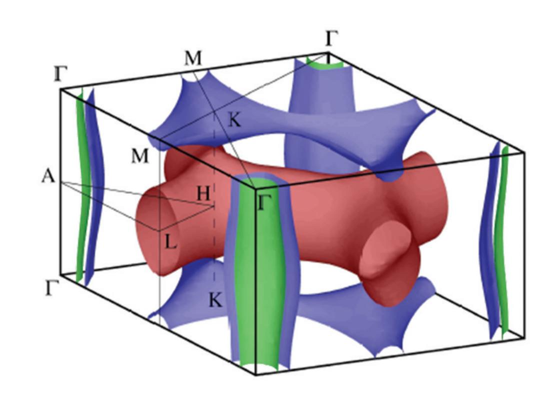


图 13 二硼化镁超导体的费米面

Fig.13 The Fermi surface of the MgB_2 superconductor

计算物理学家通过电子结构的计算来预言一些新超导体, 当然都是基于电-声子耦合的。图13中显示了MgB_2超导体的费米面。图中包括围绕Γ点的桶状费米面和具有三维特性的费米面。

4.3 二硼化镁超导体的应用预期

高J_c、高稳定的长线带材是MgB_2超导磁体应用的基础, 粉末套管法技术(PIT)是目前制备MgB_2线带材的主要技术之一。美国Hyper Tech.公司、意大利Columbus Superconductor公司、日本日立公司、我国西北有色金属研究院等均开展了多芯MgB_2长线带材制备技术研究工作。意大利Columbus公司采用ex-situ PIT技术制备了长度达到1800 m 14芯的Cu基MgB_2多芯带材, 在20 K、1.2 T磁场下的临界电流密度J_c可达10^5 A/cm^2。西北有色金属研究院也制备出千米级多芯二硼化镁超导线材, 电流密度达到5×10^4 A/cm^2 (20 K, 2 T), 基本满足了新一代MRI磁体绕制的需求。他们正在利用自己生产的二硼化镁超导线材, 制备开放式的0.6 T医用核磁成像系统。在3-5年之内, 应该会出现商业化的基于二硼化镁超导线带材制备的开放式医用核磁成像系统投入使用。

MgB_2超导薄膜是物理研究和发展新型超导器件的基础。美国宾州州立大学小组和北京大学小组合作开发了混合物理化学气相沉积技术, 通过使用有机镁[$(MeCp)_2Mg$]和BH_6为原料, 在SiC衬底上成功制备出高质量MgB_2超导薄膜, 极大的提高了MgB_2超导薄膜的上临界磁场H_{c2}的值, 使之达到了60 T以上。基于MgB_2薄膜的新型超导量子干涉器件研制工作, 以及在高能加速器的谐振腔内腔超导层的制备方面也取得了进展。

5 对探索新型高温超导材料和研究非常规超导机理的展望

通过以上的描述, 可以看出二硼化镁属于常规的电-声子耦合导致超导, 然而铜氧化物和铁基超导体极有可能是通过其他原因导致超导。到目前为止, 没有完全成功的理论能够解释铜氧化物和铁基高温超导现象。但是非常规超导机理的研究正方兴未艾, 很多新奇的物理现象呈现在我们面前。如图14所示, 它们都有一个共同的电子态特性, 即超导态都与一个反铁磁相毗邻, 通过压制反铁磁相, 逐渐产生超导。此外, 研究者们还发现, 这些材料在超导消失的状态, 即所谓的正常态, 都与能带计算的结果相偏离, 甚至相违背, 出现所谓非费米液体图像, 因此其低温下的基态就可能表现出量子相变。这些效

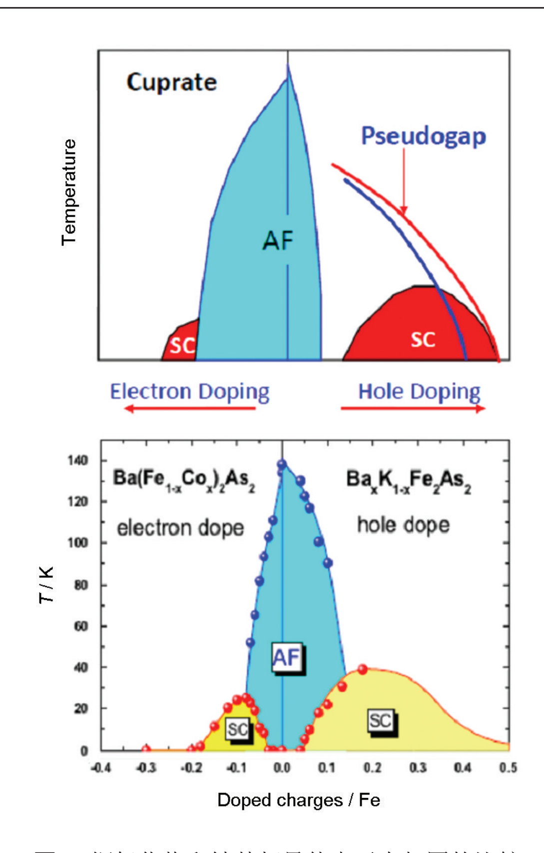


图14 铜氧化物和铁基超导体电子态相图的比较

Fig.14 Comparison of the electronic phase diagram of (upper) cuprate and (bottom) iron based superconductors

应被归结为所谓关联电子特性, 是凝聚态物质研究的前沿领域。因此, 如果要寻找到新型的高温超导体, 适度的电子关联似乎是必须的。在探寻高温超导体的征程中, 还没有现成的规律可循, 但是有些经验也许可以借鉴。

(1) 具有适度关联特性的材料, 特别是一些3d和4d电子为主的过渡金属化合物; (2) 具有高对称性的结构, 如四方相; (3) 具有反铁磁特性, 而电子又有适度巡游特性; (4) 层状结构, 二维性较强的平面, 有强的磁涨落和可能的态密度奇异。

正如上面所叙述的, 非常规超导机理到目前为止还没有完全理解, 因此这些经验规律, 或部分, 或完全可能是错误的。探寻新型高温超导体的魅力也许就表现在没有任何现有理论能够预言或者解释高温超导现象。探寻新型高温超导体是极具挑战性的。我国在新型超导材料和应用超导基础研究方面已经有了一些投入和积累, 如科技部成立了目标导向型973项目“高温超导材料和物理研究”, 自然科学基金委也成立了重大项目“非常规超导材料和机理研究”。全国大部分活跃的课题组都在这些项目中开展工作。目前已经看见一些探索新型超导材料的苗头和趋势, 然而与日本和欧洲的探索力度相比

还远远不够。在非常规超导机理, 结合近期启动的国家重大仪器专项和千人计划项目, 在国内已经建立起了比较完善的谱学测量手段。非常规超导机理研究的大部分谱学手段, 如角分辨光电子谱、非弹性中子散射、低温强磁场扫描隧道谱、核磁共振及各种输运测量等, 我国均已经具备, 并且在设备使用和数据解释方面也已经具备一支较好的队伍。我们相信, 只要坚持不懈, 放开手脚, 勇于创新, 国家继续予以后续支持, 中国本土一定会在新型更实用的超导体的发现和非常规超导机制这两个重大科学问题方面出现重大原创性突破。

参 考 文 献

1 Poole C P, *Handbook of Superconductivity*, New York: Academic Press, 2000

2 J. G. Bednorz, K. A. Müller, Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, Z. Phys., 64(2), 189(1986)

3 (ZHAO Zhongxian, CHEN Liquan, YANG Qiansheng, et al., Chinese Science Bulletin, 6(32), 412(1987)
(赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声等, Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性, 科学通报, **6**(32), 412(1987))

4 M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J .Torng, et al., Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, Phys. Rev. Lett., (58), 908(1987)

5 ZHOU Wuzong, LIANG Weiyao, *Fundamental Research in High T_c Superconductivity* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press , 1996)
(周午纵, 梁维耀, 高温超导基础研究 (上海: 上海科学技术出版社, 1996)

6 D. J. Scalapino, A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors, Rev. Mod. Phys., (84), 1383(2001)

7 D. M.Newns, C. C. Tsuei, Fluctuating Cu-O-Cu bond model of high-temperature superconductivity, Nature Phys., (3), 184(2007)

8 T. Timusk, B. Statt, The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey, Rep. Prog . Phys., **62**(1), 61(1999)

9 V. J. Emery, S. A. Kivelson, Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density, Nature, (374), 434 (1995)

10 Z. A .Xu, N. P . Ong, Y. Wang, et al., Vortex-like excitations and the onset of superconducting phase fluctuation in underdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, Nature, (406), 486(2000)

11 H. H. Wen, G. Mu, H. Luo, et al., Specific-heat measurement of a residual superconducting state in the normal state of underdoped $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ cuprate superconductors, Phys. Rev. Lett., 2009, (103), 067002

12 Lee P A, Nagaosa N, Wen X G, Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity, Rev. Mod. Phys., 2006, (78), 17

13 P. W. Anderson Personal history of my engagement with cuprate superconductivity, 1986-2010. Int. J. Mod. Phys. B, (25), 1(2011)

14 Kawakami T, Shibauchi T, Terao Y, et al., Evidence for universal signatures of zeeman-splitting-limited pseudogaps in Superconducting electron- and hole- doped cuprates, Phys. Rev. Lett., (95), 017001(2005)

15 C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, Pairing symmetry in cuprate superconductors, Rev. Mod. Phys., (72), 969(2000)

16 H. F. Fong, B. Keimer, P .W. Anderson, et al., Phonon and magnetic neutron scattering at 41 meV in $YBa_2Cu_3O_7$, Phys. Rev. Lett., (75), 316(995)

17 A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, et al., Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors, Nature, (412), 510(2001)

18 G. Blatter, V. M. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, et al., Vortices in high- temperature superconductors, Rev. Mod. Phys., (66), 1125 (1994)

19 WEN Haihu, Flux dynamics and vortex phase diagram of cuprate super-conductors (I, II), Physics, 35(1, 2), 16, 111(2006)
(闻海虎, 高温超导体磁通动力学和混合态相图(I, II), 物理, 35(1, 2), 16, 111(2006))

20 D. C. Larbalestier, J. Jiang, U. P. Trociewitz, et al., Isotropic round-wire multifilament cuprate superconductor for generation of magnetic fields above 30 T, Nature Materials, (13), 375(2014)

21 Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, et al., Iron-based layered superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ (x = 0.05-0.12) with T_c = 26 K, J. Am. Chem. Soc., 130(11), 3296(2008)

22 X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, et al., Superconductivity at 43 K in $SmFeAsO_{1-x}F_x$, Nature, (453), 761(2008)

23 Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, et al., Superconductivity at 55K in iron-based F- doped layered quaternary compound $Sm[O_{1-x}F_x]FeAs$, Chin. Phys. Lett., (25), 2215(2008)

24 De La Cruz C, Q. Huang, J .W. Lynn, et al., Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered $LaO_{1-x}F_xFeAs$ systems, Nature, (453), 899(2008)

25 Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, et al., Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of $LaFeAsO_{1-x}F_x$, Phys. Rev. Lett., **101**, 057003(2008)

26 K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, et al., Unconventional pairing originating from the disconnected fermi surfaces of superconducting $LaFeAsO_{1-x}F_x$, Phys. Rev. Lett., (101), 087004(2008)

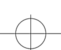
27 H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, et al., Observation of fermi-surface dependent nodeless superconducting gaps in $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$. EPL, **83**(4), 47001(2008)

28 T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, et al., Unconventional s-wave superconductivity in Fe (Se, Te), Science, **328**(5977), 474(2010)

29 A. D. Christianson, E. A. Goremychkin, R. Osborn, et al, Unconventional superconductivity in $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ from inelastic neutron scattering, Nature, (456), 930(2008)

30 H.Yang, Z.Wang, D.Fang, et al., In-gap quasiparticle excitations induced by non-magnetic Cu impurities in $Na(Fe_{0.96}Co_{0.03}Cu_{0.01})As$ revealed by scanning tunnelling spectroscopy, Nature Communications, (4), 2749(2013)

31 J. P. Hu, H. Ding , Local antiferromagnetic exchange and collaborative Fermi surface as key ingredients of high temperature superconductors, Scientific Reports, (2), 381(2012)



32 S. Onari, H. Kontani, Violation of anderson's theorem for the sign-reversing s-wave sate of iron-pnictide superconductors, Phys. Rev. Lett., (103), 177001(2009)

33 H. H. Wen, Developments and perspectives of iron-based high-temperature superconductors, Adv. Mat., **20**(19), 3764(2008)

34 C. W. Chu, High-temperature superconductivity: Alive and kicking, Nature Phys., (5), 787(2009)

35 Z. A. Ren, Z. X. Zhao, Research and prospects of iron-based superconductors, Adv. Mat., **21**(45), 4584(2009)

36 H. H. Wen, S, L. Li, Materials and novel superconductivity in iron pnictide superconductors, Annu. Rev. Cond. Mat.Phys., (2), 121 (2011)

37 G. R. Stewart, Superconductivity in iron compounds, Rev. Mod. Phys., (83), 1589(2011)

38 P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, I. I. Mazin, Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors, Rep. Prog. Phys., **74**(12), 124508(2011)

39 Q. -Y. Wang, Z. Li, W. H. Zhang, et al., Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on $SrTiO_3$, Chin. Phys. Lett., **29**(3), 037402(2013)

40 S. L. He, J. F. He, W. H. Zhang, et al., Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films, Nature Materials, **12**(7), 605(2013)

41 S. Tan, Y. Zhang, M. Xia, et al., Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/$SrTiO_3$ thin films, Nature Materials, **12**(7), 634(2013)

42 W. H. Zhang, Y. Sun, J. S. Zhang, et al., Direct observation of high-temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films, Chin. Phys. Lett., **31**(1), 017401(2014)

43 W. Si, S. J. Han, X. Shi, et al., High current superconductivity in $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ coated conductors at 30 tesla, Nature Comm., **4**, 1347 (2013)

44 X. P. Zhang, C. Yao, H. Lin, et al., Realization of practical level current densities in $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ tape conductors for high-field applications, Appl. Phys. Lett., **104**, 202601(2014)

45 C. Tarantini, A. Gurevich, J. Jaroszynski, et al., Significant enhancement of upper critical fields by doping and strain in iron-based superconductors, Phys. Rev. B, **84**, 184522(2011)

46 J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, et al., Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, Nature, (410), 63(2001)

47 H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, et al., The origin of the anomalous superconducting properties of MgB_2, Nature, (418), 758(2002)

